

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-65511

⑤ Int. Cl.³
 B 29 C 1/04
 C 09 K 3/10
 // B 22 C 3/00
 B 32 B 27/36

識別記号

庁内整理番号
 6704-4F
 7229-4H
 6919-4E
 7166-4F

④ 公開 昭和55年(1980)5月17日

発明の数 2
 審査請求 有

(全 13 頁)

⑭ 低収縮金型内被覆

① 特 願 昭54-81540

② 出 願 昭54(1979)6月29日

優先権主張 ③ 1978年11月8日 ③ 米国(US)
 ① 958771

⑦ 発 明 者 ヘンリー・シヤノスキー
 アメリカ合衆国オハイオ州4431
 3アクロン・バンバリー・ロー
 ド2388

⑦ 発 明 者 ドナルド・エフ・ラインバツク
 アメリカ合衆国オハイオ州4464
 6マツシロン・ポールテージ・
 ストリート9286

① 出 願 人 ザ・ゼネラル・タイヤ・アンド
 ・ラバー・カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州アク
 ロン・ゼネラル・ストリート1

⑧ 代 理 人 弁理士 佐々井弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

低収縮金型内被覆

2. 特許請求の範囲

1. 熱硬化性ガラス繊維ポリエステル樹脂基質
 上へ金型内被覆された、接着性で熱硬化性の
 金型内被覆組成物からなる積層物であつて、
 この被覆組成物は本質的に
 - (a) 約1,500ないし4,500の平均分子量と約
 8ないし30個の脂肪族炭素-炭素内部二重
 結合をもつた不飽和脂肪族ポリエステルフ
 マレートジオール、
 - (b) 約1,500ないし3,000の平均分子量をも
 つ飽和脂肪族ポリエステルジオール柔軟剤
 であつて、(b)は(a)に比べて少ないモル量で
 存在し、
 - (c) 3～6個のヒドロキシル基と約92～1,000
 の平均分子量をもつた脂肪族架橋性ポリオ
 ール、
 - (d) 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6

トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフ
 エニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジ
 シクロヘキシルメタンジイソシアネート、
 トリレンジイソシアネート、ジフエニルメ
 タン-4,4'-ジイソシアネートと水素添加
 したジフエニルメタン-4,4'-ジイソシア
 ネートとの重合体型、キシレンジイソシア
 ネート、イソホロンジイソシアネート、及
 びヘキサメチレンジイソシアネート並びに
 それらの混合物からなる群から選ばれるジ
 イソシアネートであり、この被覆組成物中
 の活性水素原子全部と反応するに要する
 -NCO基の化学量論量の約50ないし120%を
 提供するのに十分な重量で存在するジイソ
 シアネート、及び

- (e) スチレン、アルファメチルスチレン、ビ
 ニルトルエン、メチルメタクリレート、ア
 クリルアミド、アクリロニトリル、メチル
 アクリレート及びそれらの混合物からなる
 群から選ばれるエチレン性不飽和単量体で

あつて、上記不飽和ポリエステルと共重合し、これを架橋するのに十分な量で存在する単量体の

(b) 全被覆組成物 100 重量部当り約 2 ないし 20 重量部のポリ酢酸ビニルと混合されたものの

の反応生成物からなるものである積層物。

2. この被覆組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO基の化学量論量の約 80~99%を提供するのに十分な重量で、被覆組成物中にジイソシアネートが存在する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

3. この被覆組成物が、更に粘土、滑石、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、シリカ及びそれらの混合物からなる群から選ばれる充填剤を含有する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

4. この被覆組成物において、(a)が無水マレイン酸とプロピレンオキシドから得られる共重合体であり、(b)がポリエチレンブチレンアジペートであり、(c)が平均分子量約 400 ないし

- 3 -

つ飽和脂肪族ポリエステルジオールの柔軟剤であつて、(b)は(a)に比べて少ないモル量で存在し、

(c) 3~6 個のヒドロキシ基と約 92~1,000 の平均分子量をもつた脂肪族架橋性ポリオール、

(d) 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び水素添加したジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの重合体群、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネートならびにそれらの混合物からなる群から選ばれるジイソシアネートであつて、この被覆組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO基の化学量論量の約 50%ないし

- 5 -

特開昭55-65511(2)

600 のプロピレンオキシドとペンタエリスリトールとのアダクトであり、(d)が 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、(e)がスチレンであり、かつ(b)のポリ酢酸ビニルが、全被覆組成物 100 重量部当り約 3~13 重量部の量で存在する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

5. 上記の被覆組成物が更に滑石及び/又は $CaCO_3$ を含有している、特許請求の範囲第 4 項による積層物。

6. (d)が、(c)の少なくとも一部と(d)のジイソシアネートを反応させることによつてつくられる、過剰のジイソシアネートを含有するジイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである、特許請求の範囲第 4 項による積層物。

7.(a) 約 1,500 ないし 4,500 の平均分子量と、約 8 ないし 30 個の脂肪族炭素-炭素内部二重結合をもつた不飽和脂肪族ポリエステルフマレートジオール、

(b) 約 1,500 ないし 3,000 の平均分子量をも

- 4 -

120 %を提供するのに十分な重量で存在するジイソシアネート、及び

(e) スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート及びそれらの混合物からなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体であつて、不飽和ポリエステルと共重合しこれを架橋するのに十分な量で存在する単量体、

(f) 及び(e)と混合され、全被覆組成物 100 重量部当り約 2 ないし 20 重量部のポリ酢酸ビニル、

から本質的に構成される熱硬化性組成物。

8. 上記のジイソシアネートが、この組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO基の化学量論量の約 80~99 %を提供するのに十分な重量で存在する、特許請求の範囲第 7 項による組成物。

9. その上に粘土、滑石、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、

- 6 -

CaCO_3 、シリカ、及びその混合物からなる群から選ばれた充填剤を含有する、特許請求の範囲第7項による組成物。

10. 組成物中の(a)が無水マレイン酸とプロピレンオキシドから得られる共重合体であり、(b)がポリエチレンブチレンアジペートであり、(c)が約400ないし600の平均分子量をもつ、プロピレンオキシドとペンタエリスリトールとのアダクトであり、(d)が4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、(e)がスチレンで(f)のポリ酢酸ビニルがこの全被覆組成物100重量部当たり約3〜13重量部の量で存在する、特許請求の範囲第7項による組成物。
11. 組成物が更に滑石及び／又は CaCO_3 を含有する、特許請求の範囲第10項による組成物。
12. (d)が、(c)の少なくとも一部と(d)のイソシアネートを反応させることによつてつくられる、過剰のジイソシアネートを含有するジイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである、特許請求の範囲第10項による組成物。

- 7 -

もある。

本発明の一つの目的は、上述の困難をさけ、成形及び硬化時に減少した収縮量の、或は全く収縮しない金型内被覆用の熱硬化性組成物を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、減少した収縮量の、或は全く収縮しない、金型内で成形された接着性熱硬化被覆をもつた熱硬化性ポリエステルガラス繊維強化部品を提供することにある。

本発明のこれらとその他の目的及び利点は、以下の詳細な説明や実用的な実施例から当業者に一層明らかになろう。

1977年7月11日に出席されたシガーダー・アイ・アーナスン(Sigurdur I. Arnason)、出席番号第814,502号の係属中の合衆国特許出願において、スチレン中におけるアクリル酸とビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの反応生成物のビニルエステル、 CaCO_3 、過酸化物触媒、抑制剤、離型剤及び低収縮添加物としてポリ酢酸ビニル(PVAc 40%)からなる金型内被覆組成物が

- 8 -

3. 発明の詳細な説明

本発明は、重量でより少量部のポリ酢酸ビニルを含有する低収縮性で熱硬化性の金型内被覆組成物に関する。

圧縮成形された熱硬化性(硬化した)ガラス繊維強化ポリエステル(FRP)成形品の大きな欠点は、サンダー仕上、充填等のような実質的な硬化後の処置を必要とする穴、細孔、表面の亀裂、波打ち、及びひけのような表面の欠陥であり、追加の材料及び労力に相当な経費がかかることである。合衆国特許第4,081,578号の金型内被覆法は、第二の成形操作において熱硬化性FRP部品表面へ低粘度の熱硬化性組成物を塗造することによつて、これらの欠陥をおおい隠している。穴、細孔、亀裂、波打ち、及びひけは一般に除去されるが、しかしながらできた皮膚又は薄い接着性の熱硬化性被覆は、硬化時に約8%の容積収縮を経験する。穴の場合には、時には被覆のそれらの場所にわずかなえくぼが残る。収縮は重合及び／又は架橋のため、また冷却によつて生ずる熱の影響のため

- 8 -

明らかにされている。追加のスチレン及びその他充填剤を使用できる。ポリ酢酸ビニルが好ましいが、酸性共重合体のような酢酸ビニル共重合体、及びゴム又は熱可塑性単重合体、及びブタジエンとスチレン又はアクリロニトリルとの共重合体のようなブタジエン共重合体、並びにポリメチルメタクリレート、ポリエチレン及びポリスチレンも低収縮添加物として使用できることが述べられている。更に、グリコールと不飽和ジカルボン酸類からつくられるその他の不飽和ポリエステル樹脂、並びにプロピレンオキシドと無水マレイン酸とからつくられるものによつて、このエステル樹脂を部分的に代替してもよい。1978年4月20日に(上記の出願番号814,502号の一部継続出願として)出願された、シガーダー・アイ・アーナスンの出願番号第897,980号の係属中の合衆国特許出願は、同様な開示をもつほか、滑石と蠟母のようなシート様の構造をもつた珪酸塩充填剤の使用を明らかにし、粘土を使用することによつて粘度が増しうることとを述べている。これらの出願はいずれも、

- 10 -

取締に關するデータや、イソシアネート類又はポリイソシアネート類の使用を明らかにしてはいない。

合衆国特許第 3,741,799 号は第 3 欄 56～62 行で、スチレンのような架橋できる単量体と併つた溶液中にポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、耐衝撃性ポリスチレン等のような熱可塑性樹脂の微粉砕粒子を添加することによつて、FRP 成形組成物中で用いられるポリエステル樹脂を低吸収性又は低異形性 (low profile) にされうることとを明らかにしている。これはポリビニルアセテートを明らかにしていない。これはオーストラリア特許出願第 24,802/67 号 (1966 年 7 月 20 日出願の合衆国出願番号第 566,580 号に基づくもの。下の合衆国特許第 3,772,241 号を参照) に關する。これは金型内被覆には無関係であるが、FRP 部品に対するペンキの接着に關係している。

合衆国特許第 3,772,241 号は第 4 欄 31～45 行で、FRP 組成物中の熱硬化性重合体は例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメ

- 11 -

プロピレングリコールポリエステル^{樹脂}の部分的プレポリマーの製造を明らかにしている。次にこのプレポリマーをジシクロペンタジエンと反応させると、ジシクロペンタジエン末端ポリエステルがつくられる。次により多くのプロピレングリコールを DCPD の部分的ポリエステルプレポリマーと反応させる。この組成物にスチレンのような不飽和単量体及び官能的熱可塑性重合体を加える。この官能的熱可塑性重合体は、メチルメタクリレートのような不飽和エステル、アクリル酸のような不飽和の酸、及び酢酸ビニルの共重合から生ずるターポリマーである。このターポリマーは見掛け上、スチレンとポリエステルとの相分離を防ぎ、また化学的増粘剤による増粘を促進する (第 4 欄 63～68 行と第 6 欄 15～21 行)。組成物はガラス繊維及び充填剤との成形に有用である。この参考文献は FRP 部品の金型内被覆についても、ポリ酢酸ビニルについても開示していない。

1976 年 4 月 20 日に公開されたドイツ公開特許第 2,448,929 号とその英訳 (合衆国特許第 4,051,085

- 13 -

特開昭 55-65511 (4)

タクリレート、メチルアクリレート、エチルエタクリレート、スチレンの単重合体、メチルメタクリレートとアクリル酸及びメタクリル酸の低級アルキルエステル等との共重合体、及びメチルメタクリレートとそれより少量の以下のもの、すなわちラウロイルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、及びセチルステアリルメタクリレート^{スチレン}の一種又はそれ以上のものとの共重合体でありうることを明らかにしている。熱可塑性重合体のその他の有用な例は、スチレン/アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテートブチレート、及びセルロースアセテートプロピオネートである。この参考文献は金型内被覆とは關係がなく、ポリ酢酸ビニル自体を開示していない。

合衆国特許第 3,883,612 号は無水マレイン酸-

- 12 -

号に対応)は、ガラス繊維を含まるのに有用で、スチレンのような共重合できるビニル化合物、熱可塑性重合体及び不飽和ポリエステルポリウレタンからなる、熱硬化性組成物を明らかにしている。充填剤等が添加できる。開示された多数の熱可塑性重合体類 (分子量 500～10,000,000、好ましくは分子量 10,000～50,000。重合生成物と付加化合物によつて好ましい分子量は 500～5,000) の中には、酢酸ビニルの単重合体、共重合体及びグラフト重合体が示唆されている。しかし、好ましい熱可塑性重合体は酸基を含有するものや、セルロースアセトプロピオネート又はブチレートの^{スチレン}ようなセルロースエステルである。実施例で示された唯一のポリエステルは、無水マレイン酸とプロピレングリコールとからつくられる 498 の分子量をもつものであるが、分子量は 1,240 未満で好ましくは 370～930 でありうる^{スチレン}ことが記載されている。実際に示された唯一のポリエステルポリウレタン類は第 2 表及び第 3 表にあり、そこではトリレンジイソシアネートとポリエステル又はポリ

- 14 -

エステルにイソプロピルアルコールを加えたものを1:2又は1:2.17の当量比(NCO/OH+COOH)で反応させている。この比は、不飽和ポリエステル中の活性水素原子全部と反応させるのに要するNCOの化学量論量の50%又は50%未満を意味している。但し、NCO/OHの当量比は1:1ないし1:3、好ましくは1:1.5ないし1:2.5(100~33%のNCO化学量論量、好ましくは67~40%)であると述べられている。COOHの存在はCO₂を生成した発泡するであろう。酸化性の低分子量ジオール及び3~6個のOH基をもつ脂肪族低分子量の架橋性ポリオールは示されていない。使用圧力によつては、第7表の実験1~4は20~38%及び49~79%の相対的収縮を示す。

フランス特許第2,364,119号(1978年4月公告)及びその英語訳は、ポリエステル樹脂、スチレン、接着を改良するためのポリ酢酸ビニル(10%まで)、過酸化物触媒、アミン促進剤、30%までのガラス繊維、及び充填剤として好ましくはCaSO₄(19~25重量%)という組成物の接着層を含有す

- 15 -

繊維基質上に金型内で被覆された、接着性の金型内で熱硬化される被覆組成物からなる積層物が提供される。この被覆組成物は、不飽和脂肪族フマレートポリエステルジオール、飽和ポリエステルジオール柔軟剤、3~6個のOH基をもつ架橋用の脂肪族ポリオール、被覆組成物中の活性水素原子全部と反応するのに要する-NCOの化学量論量の約50~120%、好ましくは約80~99%を提供するのに十分な重量部のジイソシアネート、及びより小重量の、被覆組成物の収縮を減少又は除く役目をするポリ酢酸ビニルと混合された、不飽和ポリエステルと重合しこれを架橋するのに十分なエチレン性不飽和単量体の反応生成物から本質的に構成される。

金型内被覆組成物は上記のように表面欠陥を減少させ、それに加えて収縮を減少させるか、全然収縮しないようにする。基質に対する被覆の接着性は非常に高く、表面はより滑らかである。何が起るかは正確に知られてはいないが、金型内被覆組成物の熱硬化即ちキュアリング中に、ポリ酢酸

- 17 -

特開55-65511(5)

るポリメチルメタクリレートのシートを明らかにしている。これはジイソシアネート類も金型内被覆も開示していない。

ユニオン・カーバイド・コーポレーション(Union Carbide Corporation)の「ベークライト(Bakelite)」低異形性添加物(Low Profile Additives)、会報第F 46567号、全16頁(日付なし)は、低い(0.3ミル/インチ)収縮性を有するため、ポリエステルースチレン-ガラス繊維組成物(BMC型式)中におけるLP-100(スチレン中の40%ポリ酢酸ビニル)の使用を第3頁で示している(全成分100重量部当りPVA約4重量部)。第14頁には、ポリエステルースチレン-ガラス繊維プレミックス処方剤(BMC型式)組成物中におけるLP-90(スチレン中の40%PVA)の使用(全組成物100部当りPVA約3.9部)を明らかにしているが、収縮データについては述べていない。この参考文献は、金型内被覆やジイソシアネートを開示していない。

本発明に従つて、熱硬化性ポリエステルガラス

- 16 -

ビニルが分離した相として存在し、被覆構造中に微細な内部空隙をつくり出すことによつて内部重合収縮力を軽減し、このため被覆の嵩収縮を最小限に止めるというものであろう。

ポリ酢酸ビニルはよく知られた重合体であり、フリーラジカル触媒を使用して、塊状重合、溶液重合、乳化重合又は分散重合法によつてつくることができる。シルドクネヒト(Schildknecht)「ビニル及び関連重合体類」(Vinyl and Related Polymers)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社、ニューヨーク、1952年、323~341頁；シルドクネヒト「重合体の製法」(Polymer Processes)、ハイポリマーズ(High Polymers)第I巻、インターサイエンス・パブリッシャーズ・ニューヨーク、1956年；マシユーズ(Matthews)「ビニル及び同系の重合体類」(Vinyl and Allied Polymers)、第2巻、アイリフ・ブックス社、ロンドン、1972年；及び「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(Encyclopedia of Polymer

- 18 -

Science and Technology) 第15巻、1971年、インターサイエンス・パブリッシャーズ(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社の事業部門)、ニューヨーク、577~677頁を参照のこと。ポリ酢酸ビニルは、全(金型内)被覆組成物100重量部当り約2ないし20重量部、好ましくは3ないし13重量部の量で使用される。ポリ酢酸ビニルの使用量が少なすぎると、生ずる被覆は取除減少の改善をほとんど示さない。ポリ酢酸ビニルの使用量が多すぎると、被覆は軟かく貧弱になり、ペンキ溶剤により容易におかされる。

不飽和脂肪族ポリエステルは、無水マレイン酸とプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド等、及びその混合物のような3~4個の炭素原子のアルキレンオキシドとを共重合させることによつてつくられる。プロピレンオキシドが好ましい。

本質的に、又は全部OH末端であるポリエステル、例えばポリエステルジオールを提供するには、アルキレンオキシドは無水マレイン酸より大きいモ

- 19 -

ル比で使用すべきである。ポリエステルは約1500ないし4500の平均分子量と約8~30個の脂肪族炭素-炭素内部二重結合をもつべきである。合衆国特許第3,538,043号に示されているように、無水マレイン酸の約10モルまでは無水フタル酸又は他の無水物及びその混合物のような酸と無水物で置き代えることができる。またアルキレンオキシド部分の10モルまではエチレンオキシドでよい。それ以上の量は、最終生成物を水に対して敏感にするであろうため望ましくない。これらの不飽和ポリエステルは、合衆国特許第3,538,043号で示されるように、^{増進}金属シアン化物(a double metal cyanide)触媒を使用して、ベンゼン、スチレン、又は他の溶媒中でつくられる。この特許で示されるように、ピペリジンのような異性化触媒がポリエステルのマレエート二重結合をフマレート二重結合へ異性化するのに使用される。また合衆国第3,576,909号で示されるように、モルホリンを異性化触媒として使用してもよい。

無水マレイン酸又はマレイン酸をプロピレン

- 20 -

リコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等と反応させることによつてつくられるポリエステル類は同じく使用できるが、このようなエステル化法は時間をくい、高価を必要とし、高価である。チタン化合物のような触媒を使用する方法でつくられるエステルは、イソシアネートの-OH縮重合を不都合なほど加速して望ましくない反応を生ずる、チタン触媒残留物を除くことが困難であるため望ましくない。上記のようにダブルメタルシアン化物触媒を使用してつくられるポリエステルが好ましい。

飽和脂肪族ジヒドロキシ末端ポリエステルも、被覆にある程度の屈曲性を与えるために金型内被覆組成物中に使用される。これは不飽和ポリエステルジオールに比べて少モル量で用いられる。飽和ポリエステルの平均分子量は約1,500ないし3,000である。これはこの技術でよく知られた方法によつてつくることができ、ウレタン形成反応に悪い影響をするような触媒残留物を含まないようにすべきである。このようなポリエステルの例

- 21 -

はポリエチレンブチレンアジペート(好適)、ポリエチレンブチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート等とそれらの混合物である。

ウレタン反応で用いられる脂肪族ポリオール架橋剤は、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ペンツール、ソルビツール及び3~6個のヒドロキシル基をもつその他の脂肪族ポリオール類、並びに約92~1,000の平均分子量をもつそれらのプロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はイソブチレンオキシドアダクト類(10モルまでのエチレンオキシドを含有するか、又はエチレンオキシドで末端にふたをされているもの)でありうる。ダブルメタルシアン化物触媒を使用する(グリセリンを除く)ポリオール類のアルキレンオキシドアダクトをつくる方法は、合衆国特許第3,829,505号に示されている。合衆国特許第3,304,273号、第3,383,351号及び3,294,711号で示されているようなグラフト化されたポリオール

- 22 -

ル類も使用してよい。アダクト又はテロマーが KOH 又は NaOH を使用してつくられる場合には、ウレタン反応に悪い接触作用をするアルカリ材料を減少又は除去するために、生ずるポリエーテルポリオールを洗浄及び／又は中和すべきである。脂肪族ポリオール架橋剤は、ジイソシアネートと適切な架橋を行なつて、望んでいる剛性及び強じん性を与えるのに十分な架橋密度のウレタン網目を提供するため、不飽和ポリエステルジオール及びその他任意の OH 化合物と共に十分量で使用される。約 400 ～ 600 の平均分子量をもつペンタエリスリトールのプロブレンオキシドアダクトが好ましい。

使用のジイソシアネートはそのまま使用するか、或は先にヘキサメチレンジイソシアネートを使用する時には、このイソシアネートが発がん性であると考えられるため、ポリオールの一部と反応させてプレポリマーをつくる。ジイソシアネートは、幾らかのビュレット又はアロファネート結合をも形成する可能性を考慮して、すべての活性水素原子（ツエレピチノフ法、J. A. C. B. 49 巻 3181 頁

(1927 年)によつて測定)例えばポリエステル及びポリオールの及び金型内被覆化合物中のその他任意の OH 含有有機化合物の OH 基と反応するのに要する -NCO 基の化学量論量の約 50 ないし 120 %、好ましくは約 80 ないし 99% を提供するのに十分な量で使用されるべきである。使用すべき有用なジイソシアネート類又はその混合物の例は、2,4-トリレンジイソシアネート (TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、水素添加された 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (即ち 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)、TDI と MDI と水素添加 MDI の重合体型、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートである。これらのジイソシアネート類のうち、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いるのが好ましい。

不飽和ポリエステルジオールを黄褐色し、ウレタン結合と一緒に熱硬化性被覆を提供するのに使わ

- 23 -

- 24 -

れるエチレン性不飽和単量体は、スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート及びこれらの混合物からなる群から選ばれる。これらの単量体のうちスチレンが好ましい。エチレン性不飽和単量体は、フリーラジカル触媒によつて接触される時に不飽和ポリエステルジオールと共重合し、及び／又はこれを架橋するのに十分な量で使用されると、架橋された熱硬化性ポリエステル樹脂被覆を形成する。

エチレン性不飽和低分子量単量体と不飽和ポリエステルとの間の共重合又は架橋を接触するために、過酸化物のようなフリーラジカル又はフリーラジカル発生触媒が用いられる。フリーラジカル触媒の例は第三級ブチルパーベンゾエート、ジアリルフタレート中の第三級ブチルパーオクトエート、ジメチルフタレート中のジアセチルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジブチルフタレート中のジ(アークロロベンゾイル)パーオキシド、ジブチルフタレートを伴つたジ(2,4

-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジブチルフタレート中のシクロヘキサノンパーオキシド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-ジメチル-1,2-ジオキサシクロペンタン、セブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、セブチルパーオキシ(2-エチルブチレート)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(セブチルパーオキシ)ヘキサン、クミルハイドロパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-ジメチル-1,2-ジオキサシクロペンタン、及び 1,1-ビス(セブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、及びそれらの混合物を包含する。時には、パーオキシド類の混合物を使用することが、異なる温度における異なる分解速度及び時間を利用するために望ましいこともある。好ましい触媒は第三級ブチルパーベンゾエートとジアリルフタレート中の第三級ブチルパーオク

- 25 -

- 26 -

トエート、及びそれらの混合物である。パーオキサイド触媒に関するもつと詳細な情報については、「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」第9巻、インターサイエンス・パブリッシャーズ、(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社の事業部門)、ニューヨーク、1968年、814～841頁を参照のこと。

必ずしも必要ではないが、ポリウレタン触媒を使用する場合には、パーオキサイド触媒の分解を促進しないものとすべきである。ウレタン触媒は使用時に被覆組成物の硬化を容易にすべきものである。すなわち、イソシアネートと活性水素含有化合物との間のウレタン鍵目の形成が、フリーラジカル触媒によつて不飽和単量体と不飽和ポリエステルとの間で生ずる架橋操作と同時にかつ円滑に進行すべきである。このような触媒の例は、ジブチル錫ジラウレート(好適)、トリブチルアセテート、ジラウリル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキソエート、ジ-2-エチルヘキシル錫ビス(2-エチルヘキソエート)、

- 27 -

結果を生ずるに足る量で用いられるべきである。しかし、充填剤の高い含有量を使うには、これが高粘度を与え、流動性と取扱いが困難となるため注意を払うべきである。

また再現可能な結果を得るため、不必要な量のイソシアネートの使用をさけ、発泡又は細孔の生成を予防するため、金型内被覆組成物のすべての成分は乾燥状態又は最小量の湿気を持つように保たねばならないか、又は水分含量は抑制されるべきである。

金型内被覆組成物の成分全部は一括に混合され、次に塗布上へ注ぐか又は射出され、成形、硬化されうる。金型内被覆組成物の成分を混合ヘッド又は混合機へ引き渡すのに幾つかの流れ又は経路を使用できる。しかし、混合された金型内被覆組成物はジイソシアネートとポリオールとの反応性によつて限られた寿命即ち貯蔵可能性しかもないため、ポリオールの一部にジイソシアネートを反応させて、過剰な遊離イソシアネートをもつイソシアネート末端プレポリマーを形成するのが好ま

- 29 -

ジブチル錫ジステアレート、テトラメチル錫、及びテトラ- α -ブチル錫等、及びそれらの混合物である。

フリーラジカル触媒とポリウレタン形成触媒は、被覆組成物の官能基成分を連鎖伸長させ架橋するのに十分な少量部で使われ、熱硬化性材料が得られる。

成形用組成物に望んでいる粘度と流動性を付与し、生ずる熱硬化性被覆に望んでいる物理性状を与えるため、組成物は追加的に充填剤添加又はコンパウンド化できる。このような充填剤又はコンパウンド成分の例は、粘土、滑石、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、及びシリカのような充填剤、離型剤、赤色酸化鉄、 TiO_2 、カーボンブラック、フタロシアニンブルー又はグリーンのような有機顔料、劣化防止剤、紫外線吸収剤、珪酸カルシウム、中空のガラス又は樹脂の微小球、増粘剤、抑制剤等である。好ましい充填剤は粘土、滑石、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、及びシリカ、並びにそれらの混合物である。これらの充填剤及びコンパウンド化成分は満足な

- 28 -

しい。更に、ジイソシアネートはどちらかといえば液体であるから、イソシアネートプレポリマーを形成することによつてその粘度を増すことが取扱い上好ましい。成分混合は十分であるべきである。次にプレポリマーの流れと望んでいる粘度の不飽和ポリエステル組成物を含有する流れとを混合機の混合ヘッドに仕込み、次で混合ヘッドは反応性金型内被覆を基質表面へ運び、ここで被覆は基質へ製造され硬化される。射出又は圧縮、トランスファー成形、又はその他の成形装置又は成形機を金型内被覆用に使用でき、温度及び時間は上の合衆国特許第4,081,578号で一般的に明らかにされたものでありうる。成形基質及び金型内被覆用の成形装置及び方法は、合衆国特許第4,076,780号、第4,076,788号、及び第4,082,486号にも見い出されるであろう。

本発明の方法及び生成物はグリルとヘッドランプ組立品、デツキフード、フエンダー、ドアパネル及び屋根のような自動車部品の製造、並びに食器用のお盆、器具及び電気部器、家具、機械のカ

- 30 -

バーと保護物、浴室構成材、電子部品のカプセル封入、構造パネル等の製造に使用できる。「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア (Modern Plastics Encyclopedia)」1975年10月、第52巻10A号、マグローヒル社、ニューヨーク、105～107頁、に示されるように、ガラス繊維強化ポリエステル (FRP) の基質は、シートモールディングコンパウンド (SMC)、又はバルクモールディングコンパウンド (BMC)、湿式積層 (wet lay-up) 又はその他の熱硬化性 FRP 材料でありうる。

以下の実施例は、当業者に本発明を更に詳しく例示するのに役立つであろう。

実施例 1

熱硬化性基質をつくるため、合衆国特許第 4,081,578 号の方法に従つて、ガラス繊維ポリエステル組成物を板として圧縮成形し、硬化させた。この基質に使用した組成物は以下の成分を含有した。

イソシアネート（硬化剤）組成物		
成	分	重 量 部
「イソネート」	143L	16.7
「プルラコール」	PeP450	2.4
TBP		0.6
PDO溶液		0.1
樹脂組成物 A		
成	分	重 量 部
ポリエステル		1050.6
ジョージア滑石	450	748
「フォームレズ」	L4-71	298
「プルラコール」	PeP450	163
「ゼレク」	UN	1.7
ベンゾキノン溶液		13.1
「スタン・トーン」		143
樹脂組成物 B		
成	分	重 量 部
ポリエステル		15
「フォームレズ」	L4-71	4.35
「プルラコール」	PeP450	3.15

- 33 -

特開昭55-65511(9)

成 分	重 量 部
「パラプレックス」P340	4,000
「パラプレックス」P681	2,240
「パラプレックス」P543	772
「キヤメル-ワイト」	10,520
TBP	70
ステアリン酸亜鉛	350
Mg(OH) ₂	316
ガラス繊維	7,830

硬化後、熱硬化性基質板にみぞを付けるか穴あけ (下記) をして、合衆国特許第 4,081,578 号の方法に従つて、樹脂組成物と低収縮添加物を一緒に混合してから、これにイソシアネート硬化剤組成物を混合することによつて、幾つかの組成物で金型内被覆した。生ずる混合物を圧縮成形された基質の外表面へ堆積させ、熱及び圧力下に硬化させた。金型内組成物成分は以下のとおりであった。

「ゼレク」UN	0.025
ベンゾキノン溶液	0.35
T-12 溶液	0.10
樹脂組成物 C	
成 分	重 量 部
「パラプレックス」P340	50
「パラプレックス」P701	37.7
CaCO ₃	12.1
ステアリン酸亜鉛	4.4
PDO 溶液	0.5
TBP	0.5
「マリンコ」B	3.9
低収縮添加組成物	
成 分	重 量 部
LP-90、ステレン中40% ポリ酢酸ビニル	可 変
その他添加物	
成 分	重 量 部
滑石及び/又は CaCO ₃	可 変

- 34 -

材料使用普及及び得られた結果は下の第1表に示されている。

(以下空白)

- 35 -

第 1 表

実験番号	樹脂組成物	樹脂組成物の重量(%)	イソシアネート 硬化剤組成物の 重量(%)	LP-90 (%)	滑石 (%)	CaCO ₃ (%)	収 縮	特 性	PPVA/H IMCC***
1	C*	--	--	--	--	--	不良-可 (M)	不 良	--
2	C	--	--	--	--	--	優 秀 (M)	不 良	--
3	C	--	--	--	--	--	0.22% (N)	無	--
4	B	28	10	--	--	--	不 良 (M)	不 良	--
5	B	28	10	--	12.75	--	不 良 (M)	良/優秀	--
6	A	40.7	10	--	--	--	8.6% (N)	良	--
7	B	28	10	10	--	--	良 (M)	不 良	8.3
8	B	28	10	10	12.75	--	良 (M)	優 秀	6.6
9	A	40.7	10	9.5	--	--	2.1% (N)	良	6.3
10	E	28	10	10	--	12.75	良 (M)	良	6.6
11	A	40.7	10	19.3	--	--	4.5% (N)	良	11.
12	B	28	10	20	12.75	--	良/優秀 (M)	優 秀	11.
13	A	40.7	10	9.5	5.8	--	2.2% (N)	良	5.7
14	A	40.7	10	19.3	10.5	--	2.4% (N)	良	9.6
15	A	40.7	10	24.4	10.5	--	3.1% (N)	良	11.
16	A	40.7	10	24.4	14.0	--	2.0% (N)	良	11.

- 36 -

17	A	40.7	10	24.4	10.5	4.7	2.5% (N)	劣	11.
18	A	40.7	10	9.5	--	14	2.1% (N)	良	5.1
19	A	40.7	10	19.3	--	24.4	1.4% (N)	良	8.2
20	A	40.7	10	24.4	--	31.4	1.7% (N)	良	9.2
21	B	28	10	25	--	37.5	優秀 (M)	良	10.
22	A**	40.7	10	25.6	--	58	0.73% (N)	データなし	7.5
23	B	28	10	25	--	75	優秀 (M)	良	7.2

* CaCO_3 含まず。

** スチレン1.25%含有。

*** 全成型内被覆組成物100重量部当りポリ酢酸ビニル重量部。

被覆にナイフで直交罫目をつけ、被覆を剝離することによつて接着試験を行なつた。被覆が剝離に耐える度合いが、熱硬化性ポリエステルガラス繊維基質に対するその接着力の尺度であつた。

被覆の収縮を評価する二つの方法を用いた。第一の方法(上のⅡを参照)では、38.1 cm × 38.1 cm (15インチ × 15インチ)のFRP板を成形してから、0.203 cm × 101.6 cmまで(0.08インチ × 4インチ)のみぞを板上に刻み、金型内被覆組成物を手で注いだ。被覆された板部品を硬化、冷却後、被覆のみぞをいかにうまく締かけをしたか、例えば被覆の収縮によつてどの程度目に見えるくぼみがみぞ部分に残っているかに基づいて、被覆の収縮を肉眼で判定した(優秀 = < 1.5%、良 = 1.5% ~ 3%、可 = 3% ~ 4%及び不良 = > 4%の収縮)。第二の方法(上のⅡを参照)では、15インチ × 15インチFRP板を硬化してから、板を金型から取り出し、これに直径25.4 mm (1インチ)の穴を明け、次に板を金型に再び入れ、金型内被覆組成物を手で注いだ。硬化及び冷却後、埋込プラグの厚

さ対隣接FRP厚さが被覆収縮の尺度であつた。

実験1~3(イソシアネートなし、ポリ酢酸ビニルなし)は、不良~可、0.22%又は優秀な収縮率であつたが、接着は不満足なものであつたことが認められる。実験4~6(イソシアネートあり、ポリ酢酸ビニルなし)は、接着が不良から優秀であつたが、収縮は不満足なものであつた。実験7~23は、良から優秀な収縮結果を示し、4%より大きい収縮を示したのは1実験のみであつた。また2例を除き、接着は良又は優秀であつた。

実施例2

本実施例の方法は上の実施例1のものと同じであつた。同じイソシアネート(硬化剤)組成物が使用された。樹脂組成物は次のとおりであつた。

樹脂組成物D

成 分	重量部
ポリエステル	1500
「フォームレズ」L4-71	435
「ブルコール」P450	315
「ゼレク」DN	2.5

ベンゾキノン溶液	35
T-12 溶液	10
ジョージア滑石 650	1093

金型内組成物成分の混合、寒質 FRP 板の被覆、圧縮成形及び硬化は上の実施例 1 のものと同じであつた。金型内被覆組成物成分の相対的割合は以下のとおりであつた。

成 分	重量部
イソシアネート(硬化剤)組成物	40.8
樹脂組成物 D	10
低収縮添加剤組成物	20

試験で得られた結果を下の表 2 に示す。

表 2			
実験番号	低収縮添加剤組成物	収 縮	RLBA/B IMCC****
31	「パラプレックス」P-543	不良 (M)	9.9
32	「パラプレックス」P-701	不良 (M)	9.9
33	「フォームレズ」L4-71 (スチレン中35重量%)	不良 (M)	9.9
34	「マイクロセン」(PE)	不良 (M)	28
35	7609 (BER)	不良 (M)	10.5

- 40 -

イン酸との反応によつて製造し、ビペリジンで異性化させたもの。

ジョージア滑石 450 及び 650 - 珪酸マグネシウム (石けん石)。

「フォームレズ (Formez)」L4-71 - エチレンブチレンアジベートポリエステル。分子量約 2,000、飽和、OH 末端。ウイットコ・ケミカル・カンパニー (Witco Chemical Company)。

「フルラコール (Fluracol)」PeP 450 - ベンタエリスリトールのプロピレンオキシドアダクト。平均分子量約 450、ヒドロキシル当量 101。

バスフワイアジドット (BASF Wyandotte)。

「ゼレク (Zelex)」UN-脂肪アルコールフオスフェート、未中和。デュポン (du Pont)。

ベンゾキノンスチレン中の 2 重量% ベンゾキノン。

T-12 - スチレン中の 1 重量% ジブチルヒドログラレート。

「スタンートン (Stan-Tone)」- HCC 6543 号色素。「フルラコール」PeP 450 中の TiO₂。

- 42 -

特開昭55-65511(12)

36	LP-40	不良 (M)	11
37	LP-60	不良 (M)	11
38	LP-90	良 (M)	11
39	LP-100	可〜良 (M)	11

*** 全金型内被覆組成物 100 重量部当り低収縮添加剤重量部。

収縮については、ポリメチルメタクリレート、酸変性ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレン、高スチレン-ブタジエン共重合体、酸変性ポリ酢酸ビニル、及び酸変性ポリカプロラクトンで示される不良結果に比べ、ポリ酢酸ビニルは可から良の結果を与えることを、本実施例の実験結果は示している。

注：

ポリエステル-スチレン単量体中のポリプロピレンフマレートポリエステル。OH 末端、酸価 1 未満、平均分子量約 2,400、二重結合約 15 個、(ポリエステル 70 重量%、STY 30%)。合衆国特許第 3,538,043 号の教示により、ダブルメタルシアン化物触媒を使用してフマール酸で開始させたプロピレンオキシドと無水マレ

- 41 -

とカーボンブラックの混合物。60% 固体。ハーウィック・ケミカル・コーポレーション (Harwick Chemical Corp.)。

「イソネート (Isionate)」143 L - 本質的にジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート。液体。ジアップジョン・カンパニー (Thi Upjohn Company)。

TBP - 第三級ブチルパーベンゾエート。

PDO - 第三級ブチルパーオクトエート。フタル酸ジエチル中 50 重量%。

「パラプレックス (Paraplex)」P 340 - スチレン中のポリエステル 65 重量% 溶液。ポリエステルは本質的にポリプロピレンフマレート。OH 価 35、COOH 価 35、平均分子量約 1,600。ローム・アンド・ハース社 (Rohm & Haas Company)。

「マリニコ (Marinco)」B - 水酸化マグネシウム。メルク社 (Merck & Co., Inc.)。

「パラプレックス」P 681 - スチレン中に幾分のカルボキシル基を含有するポリメチルメタク

- 43 -

リレートの35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「パラプレックス」P543—スチレン中のポリメチルメタクリレート35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「パラプレックス」P701—スチレン中の誘導性ポリメチルメタクリレート35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「マイクロセン (Microthene)」—粉末ポリエチレン。ユー、エス、インダストリアル・ケミカル社 (U. S. Industrial Chemical Co.)。

7609—XD-7609。スチレン約63%とブタジエン-1,3 37%の共重合体で、幾分のホモポリスチレンを含有してよい。トランス-1,4 54.1%、ビニル 13.1%、 \bar{M}_n 約 115,000。スチレン中約37%の固体。ダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co.)。

「ベークライト (Bakelite)」LP-40—スチレン中の酸変性ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。ユニオン・カーバイド・コーポレーション

(Union Carbide Corp.)。

「ベークライト」LP-60—スチレン中の酸変性ポリカプロラク톤の40重量%溶液。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「ベークライト」LP-90—スチレン中ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。粘度、25℃で1,800センチポアズ (モデル LVT ブルックフィールド粘度計 (Model LVT Brookfield Viscometer)、 $\phi 4$ スピンドル、60 rpm)。比重 20/20℃ ($H_2O = 1$) 1.008。固化温度 5℃。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「ベークライト」LP-100—スチレン中ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。粘度 5,000センチポアズ、含水量 0.20重量%、酸価 3.0。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「キャメル・ホワイト (Camel-White)」—炭酸カルシウム (石灰)。平均粒度 3.3 ミクロン。E.M. ロイヤルのキャンベル・グローブ事業部門 (Campbell Grove Division of E. M. Royal)。